

Title: Preparation method of organic electroluminescent device			
Application Number:	01115519	Application Date:	2001. 04. 27
Publication Number:	1329458	Publication Date:	2002. 01. 02
Approval Pub. Date:		Granted Pub. Date:	2004. 03. 10
International Classifi-cation:	H05B33/10		
Applicant(s) Name:	Qinghua Univ.		
Address:	100084		
Inventor(s) Name:	Qiu Yong, Li Jing		
Attorney & Agent:	luo wenqun		
Abstract			
<p>The present invention designs a preparation method of organic electroluminescent device, and is characterized by that on the first electrode pattern of the said device the invented trapezoidal insulating columns (isolating columns) with large upper end and small lower end are prepared, then the organic layer and metal layer are vapour-deposited in turn, and the shadow effect of the insulating columns can effectively partition the second electrode of the said device. This inverted trapezoidal insulating column can be prepared by means of the procedures of rotatively coating insulating polymer film twice, one exposure and developing twice. This invented method is simple in preparation process, low in cost and high in finished product ratio.</p>			

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H05B 33/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01115519.1

[43]公开日 2002 年 1 月 2 日

[11]公开号 CN 1329458A

[22]申请日 2001.4.27 [21]申请号 01115519.1

[71]申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园

[72]发明人 邱勇 李璟 邵玉暄
王立铎 梁延春

[74]专利代理机构 北京清亦华专利事务所

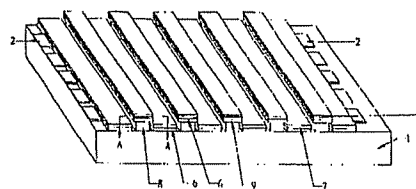
代理人 罗文群

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 一种有机电致发光器件的制备方法

[57]摘要

本发明设计一种有机电致发光器件的制备方法。在器件的第一电极图形上制备具有上大下小的倒梯形绝缘柱(隔离柱),然后依次蒸镀有机层和金属层,由于绝缘柱的阴影效应使器件的第二电极被有效地分割开来。倒梯形绝缘柱通过两次旋转涂覆绝缘聚合物薄膜、一次曝光、两次显影制备而成。此方法工艺简单、成本低、成品率高。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、一种有机电致发光器件的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

(1) 在透明基板上淀积透明导电薄膜作为器件的第一电极，膜厚为 $20\text{nm} \sim 250\text{nm}$ ，导电膜的方块电阻为 $5\Omega \sim 70\Omega$ ，然后在透明导电薄膜上光刻出一组相互平行且分割开的直线条，使第一电极的宽度为 $50\mu\text{m} \sim 1.5\text{mm}$ ，电极之间的间隙为 $5\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ ；

(2) 在上述第一电极及电极之间的间隙上同时旋转涂覆第一绝缘层，第一绝缘层的膜厚为 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ ，在 $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 下烘烤 $10\text{min} \sim 60\text{min}$ ；

(3) 在上述第一绝缘层上继续旋转涂覆第二绝缘层，第二绝缘层的膜厚为 $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ ，在 $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 下烘烤 $10\text{min} \sim 60\text{min}$ ；

(4) 对上述第二绝缘层进行光刻，形成与上述透明第一电极相正交的多个互相平行的直线条，其中显影时间为 $30\text{s} \sim 2\text{min}$ ，使第二绝缘层的宽度为 $5\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ ，间隙为 $50\mu\text{m} \sim 1.5\text{mm}$ ，在 $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 下烘烤 $10\text{min} \sim 40\text{min}$ ；

(5) 以上述第二绝缘层的图形为掩膜，对第一绝缘层显影，形成与上述透明第一电极相正交的多个互相平行的直线条，显影时间为 $30\text{s} \sim 2\text{min}$ ，使第一绝缘层的边缘比第二绝缘层的边缘向内收缩 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ，得到上大下小的倒梯形隔离柱，隔离柱的宽度为 $3\mu\text{m} \sim 110\mu\text{m}$ ，间隙为 $60\mu\text{m} \sim 1.6\text{mm}$ ，对上述两绝缘层进行烘烤，烘烤温度为 $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ，时间为 $10\text{min} \sim 60\text{min}$ ；

(6) 在上述第二绝缘层上及去除了两绝缘层的透明导电薄膜和透明导电薄膜线条间隙之上蒸镀有机层，有机膜的蒸镀速率为 $0.1\text{nm/s} \sim 0.5\text{nm/s}$ ；

(7) 在上述有机层之上蒸镀金属层作为器件的第二电极，金属膜的蒸镀速率为 $0.2\text{nm/s} \sim 1.5\text{nm/s}$ ，即为有机电致发光器件。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中所述的第一电极为氧化铟锡或氧化锌。

3、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中所述的第一绝缘层为普通型聚酰亚胺或光敏型聚酰亚胺。

4、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中所述的第二绝缘层为光敏型聚酰亚胺或负型光刻胶。

5、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中所述的有机层为单层结构，材料为八羟基喹啉铝或 $\text{N,N}'$ -二-(1-萘基)- $\text{N,N}'$ -二苯基-1,1-联苯基-4,4-二胺。

6、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于其中所述的有机层为多层结构，材料依次为酮肟、 $\text{N,N}'$ -二-(1-萘基)- $\text{N,N}'$ -二苯基-1,1-联苯基-4,4-二胺和八羟基喹啉铝或依次为酮肟、 $\text{N,N}'$ -二-(1-萘基)- $\text{N,N}'$ -二苯基-1,1-联苯基-4,4-二胺、八羟基喹啉铝：4-二肟亚甲基-2-甲基-6-(p-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃，酮肟膜厚为 $5\text{nm} \sim 30\text{nm}$ ， $\text{N,N}'$ -二-(1-萘基)- $\text{N,N}'$ -二苯基-1,1-联苯基-4,4-

01.04.27

二胺膜厚为 30nm~70nm, 八羟基喹啉铝膜厚为 30nm~80nm, 4-二氰亚甲基-2-甲基-6-(p-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃在八羟基喹啉铝中的掺杂量为 1%~10%。

7、如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于其中所述的金属层为 Mg-Ag 合金和 Ag 或 LiF 和 Al, Mg-Ag 合金膜厚为 80nm~200nm, Ag 膜厚为 20nm~100nm, LiF 膜厚为 0.2nm~1nm, Al 膜厚为 100nm~200nm。

说明书

一种有机电致发光器件的制备方法

本发明涉及一种有机电致发光器件的制备方法，属于电子半导体元器件技术领域。

有机电致发光器件通常这样构成：透光的第一电极（透明电极）、淀积在第一电极上的有机电致发光介质、以及位于有机电致发光介质上面的第二电极（金属电极）。透明电极作为器件的阳极，金属电极作为器件的阴极。给透明电极施加高电平，给金属电极施加低电平使器件发光。一组彼此平行的阳极（阴极）与一组与之垂直的彼此平行的阴极（阳极）构成二维 X-Y 寻址矩阵。

通常透明电极的图案布线由光刻技术来实现。金属电极的图案布线采用金属掩膜蒸镀的方法或光刻的方法来实现。但是在金属电极的图案布线中金属掩膜板的制作工艺复杂、成本高，线条不易做细，在器件实现高分辨率上存在困难。同时金属掩膜板与有机膜接触容易破坏有机层，造成透明电极与金属电极之间的短路。若用光刻的方法进行金属布线，又会存在以下几个问题：①光刻胶的烘烤温度（120℃）会使有机膜受到破坏。②光刻中的显影液、腐蚀液会损坏有机膜。③若采用干法刻蚀，干法刻蚀中的粒子流会击坏有机膜。以上这些破坏因素最终会使器件特性劣化。

日本专利 10-106747 中采用隔离柱技术进行金属电极的图案布线。器件结构如图 1：在透明基板 1 上淀积透明导电薄膜 2，将透明导电薄膜 2 光刻出一组相互平行的阵列。在透明导电薄膜 2 上采用等离子化学增强型气相淀积（PECVD）的方法连续制备氮化硅（SiN）3、二氧化硅（SiO₂）4、氮化硅（SiN）5。在氮化硅 5 上涂覆光刻胶后光刻出一组与透明导电薄膜 2 相正交的彼此平行的直线。然后以氮化硅 5 的图形为掩膜，使用氢氟酸（HF）湿法腐蚀出二氧化硅 4 的图形。最后再干法刻蚀出氮化硅 3 的图形。在氮化硅 3、二氧化硅 4、氮化硅 5 三层绝缘膜上直接淀积有机层和金属层。氮化硅 3、二氧化硅 4、氮化硅 5 三层绝缘膜作为器件的隔离柱具有类似倒梯型的形状。由于阴影效应，在器件上继续蒸镀有机层和金属层在隔离柱的侧表面不形成薄膜，确保了相邻像素之间的电绝缘。但是这种方案有以下缺点：

（1）隔离柱由三层无机膜（氮化硅 3-二氧化硅 4-氮化硅 5）组成，需采用等离子增强型化学气相淀积（PECVD）方法淀积薄膜。PECVD 设备昂贵，成膜工艺复杂、工艺条件不易控制，造成在大规模生产中成品率低、成本高。

（2）在 PECVD 设备的反应炉中需通入硅烷、氮气和氧气，通过化学反应形成氮化硅和二氧化硅。硅烷有毒，设备的反应炉和气体管路需作好密封工作。同时气体排放应注意环保。这些工作会使生产成本增加。

（3）隔离柱形状通过一次曝光、一次湿法腐蚀二氧化硅 4 和两次干法刻蚀氮化硅 3 和 5 实现。图形制备工艺复杂、工艺条件不易控制，造成大规模生产中成品率

低、成本高。

本发明的目的是提出一种有机电致发光器件的制备方法，针对以往隔离柱制备工艺中存在的工艺复杂、成品率低、成本高等缺点，提供了一种通过两次旋转涂覆绝缘聚合物薄膜、一次曝光和两次显影制备隔离柱的简单有效的方法。达到简化工艺、降低成本的目的。

本发明提出的有机电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在透明的玻璃基板或柔性基板上淀积透明导电薄膜氧化铟锡（以下简称ITO）或氧化锌（ZnO）等作为器件的第一电极，膜厚为 20nm~250nm，导电膜的方块电阻为 $5\Omega\sim70\Omega$ ，然后在透明导电薄膜上光刻出一组相互平行且分割开的直线条，使第一电极的宽度（即线宽）为 $50\mu\text{m}\sim1.5\text{mm}$ ，电极之间的间隙（即线条间隙）为 $5\mu\text{m}\sim120\mu\text{m}$ ，经丙酮乙醇清洗；

(2) 在上述第一电极和电极之间的间隙上同时旋转涂覆第一绝缘层，如普通型聚酰亚胺、光敏型聚酰亚胺等，第一绝缘层的膜厚为 $1\mu\text{m}\sim5\mu\text{m}$ ，在 $70^\circ\text{C}\sim300^\circ\text{C}$ 下烘烤 10min~60min；

(3) 在上述第一绝缘层上继续旋转涂覆第二绝缘层，如光敏型聚酰亚胺或负型光刻胶等，第二绝缘层的膜厚为 $0.5\mu\text{m}\sim3\mu\text{m}$ ，在 $70^\circ\text{C}\sim300^\circ\text{C}$ 下烘烤 10min~60min；

(4) 对上述第二绝缘层直接进行光刻，形成与上述透明第一电极相正交的多个互相平行的直线条，其中显影时间为 30s~2min，使第二绝缘层的宽度为 $5\mu\text{m}\sim120\mu\text{m}$ ，间隙为 $50\mu\text{m}\sim1.5\text{mm}$ ，在 $70^\circ\text{C}\sim300^\circ\text{C}$ 下烘烤 10min~40min；

(5) 以上述第二绝缘层的图形为掩膜，对第一绝缘层显影形成与上述透明第一电极相正交的多个互相平行的直线条，显影时间为 30s~2min，使第一绝缘层的边缘比第二绝缘层的边缘向内收缩 $1\mu\text{m}\sim20\mu\text{m}$ ，第一绝缘层上端的宽度为 $3\mu\text{m}\sim110\mu\text{m}$ ，间隙为 $60\mu\text{m}\sim1.6\text{mm}$ ，（第一绝缘层和第二绝缘层一起形成上大下小的倒梯形隔离柱），对上述两绝缘层进行烘烤，烘烤温度为 $70^\circ\text{C}\sim300^\circ\text{C}$ ，时间为 10min~60min；

(6) 在上述第二绝缘层上及去除了两层绝缘聚合物的透明导电薄膜和透明导电薄膜线条间隙之上蒸镀有机层，有机层可以由单层或多层组成；单层结构如八羟基喹啉铝（以下简称 Alq_3 ）、N,N'-二-（1-萘基）-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺（以下简称 NPB）等；多层结构如依次由酮胺酞（以下简称 CuPc）、NPB 和 Alq_3 组成或依次由 CuPc、NPB、 Alq_3 、4-二氰亚甲基-2-甲基-6-（p-二甲氨基苯乙烯基）-4H-吡喃（以下简称 DCM）组成等。有机膜的蒸镀速率为 $0.1\text{nm/s}\sim0.5\text{nm/s}$ ，CuPc 膜厚为 5nm~30nm，NPB 膜厚为 30nm~70nm， Alq_3 膜厚为 30nm~80nm，DCM 在 Alq_3 中的掺杂量为 1%~10%；

(7) 在上述有机层之上蒸镀金属层，如依次为 Mg-Ag 合金和 Ag，或 LiF 和 Al 等作为器件的第二电极，Mg-Ag 合金膜厚为 80nm~200nm，Ag 膜厚为 20nm~100nm，LiF 膜厚为 0.2nm~1nm，Al 膜厚为 100nm~200nm。金属膜的蒸镀速率为 $0.1\text{nm/s}\sim$

1.5nm/s。

由以上工艺制备的点阵器件有以下优点：

(1) 隔离柱由两层绝缘膜组成，通过旋转涂覆方法制备。成膜工艺简单，在大规模生产中成品率高、成本低。

(2) 隔离柱形状通过一次曝光、两次显影实现。图形制备工艺简单，工艺条件容易控制。在大规模生产中成品率高、成本低。尤其适用于高分辨率点阵屏的制备。

由此方法制备的器件的金属层可以被隔离柱有效地分割开，器件发光均匀，起亮电压低。

附图说明：

图 1 是已有技术中有机电致发光器件结构剖面图。

图 2 是本发明中有机电致发光器件结构剖面图。

图 3 是本发明中有机电致发光器件俯视图。

图 4a-图 4d 是本发明中有机电致发光器件隔离柱的制备流程图(图 3 中 AA 方向的局部剖面图)。

上述图 1~图 4 中，1 是透明基板，2 是第一电极，3 是氮化硅，4 是二氧化硅，5 是氮化硅，6 是有机层，7 第二电极，8 是第一绝缘层，9 是第二绝缘层。

下面结合附图和实施例详细阐述本发明的内容。

实施例一：

在透明的玻璃基板上溅射一层透明导电膜 ITO，膜厚为 200nm，方块电阻为 15 Ω ，光刻形成一组彼此平行的直线，线宽为 0.22mm、线条间隙为 20 μm 。经丙酮乙醇清洗后旋转涂覆第一绝缘层普通型聚酰亚胺，膜厚为 3 μm ，在 240°C 的对流烘箱中烘烤 20min 后再旋转涂覆第二绝缘层光敏型聚酰亚胺，膜厚为 1.5 μm 。在 190°C 的对流烘箱中烘烤 20min。对光敏型聚酰亚胺进行光刻形成与透明导电层相正交的彼此平行的直线，其中显影时间为 40s，线宽为 20 μm 、线条间隙为 0.25mm。在 180°C 的对流烘箱中再次烘烤 10min。以光敏型聚酰亚胺的图形为掩膜对第一层普通型聚酰亚胺膜进行显影，延长显影时间使第一层普通型聚酰亚胺的边缘比第二层光敏型聚酰亚胺的边缘向内收缩 2 μm ，显影时间为 45s，线宽为 16 μm 、线条间隙为 0.254mm，于是得到倒梯形隔离柱图形。最后对整个图形再次烘烤，温度为 250°C，时间 20min。隔离柱图形制备完成后，继续蒸镀有机层和金属层。有机层依次由 CuPc、NPB 和 Alq₃ 组成，膜厚分别为 7nm、35nm 和 40nm。金属层依次由 Mg-Ag 合金和 Ag 组成，膜厚分别为 150nm 和 50nm。有机层的蒸镀速率为 0.1nm/s，Mg-Ag 合金和 Ag 的蒸镀速率为 0.6nm/s。有机层的蒸镀速率为 0.1nm/s，金属层的蒸镀速率为 0.6nm/s。器件起亮电压为 3V，发光均匀。

实施例二：

在透明的玻璃基板上溅射一层透明导电膜 ITO，膜厚为 70nm，方块电阻为 60 Ω ，光刻形成一组彼此平行的直线，线宽为 0.6mm、线条间隙为 100 μm 。经丙酮乙醇

清洗后旋转涂覆第一绝缘层普通型聚酰亚胺, 膜厚为 $4\mu\text{m}$, 在 220°C 的对流烘箱中烘烤 30min 后再旋转涂覆第二绝缘层负型光刻胶, 膜厚为 $2.5\mu\text{m}$ 。在 150°C 的对流烘箱中烘烤 30min。对负型光刻胶进行光刻形成与透明导电层相正交的彼此平行的直线, 其中显影时间为 90s, 线宽为 $100\mu\text{m}$ 、线条间隙为 0.6mm 。在 160°C 的对流烘箱中再次烘烤 20min。以负型光刻胶的图形为掩膜对第一层普通型聚酰亚胺膜进行显影, 延长显影时间使第一层普通型聚酰亚胺的边缘比第二层负型光刻胶的边缘向内收缩 $15\mu\text{m}$, 显影时间为 2min, 线宽为 $70\mu\text{m}$ 、线条间隙 0.63mm , 于是得到倒梯形隔离柱图形。最后对整个图形再次烘烤, 温度为 140°C , 时间为 40min。隔离柱图形制备完成后, 继续蒸镀有机层和金属层。有机层依次由 CuPc、NPB 和 Alq_3 组成, 膜厚分别为 25nm、40nm 和 70nm。金属层依次由 LiF 和 Al 组成, 膜厚分别为 0.5nm 和 150nm。有机层的蒸镀速率为 0.3nm/s , LiF 的蒸镀速率 0.2nm/s , Al 的蒸镀速率为 1.2nm/s 。器件起亮电压为 3.5V, 发光均匀。

实施例三:

在透明的玻璃基板上溅射一层透明导电膜 ITO, 膜厚为 230nm, 方块电阻为 10Ω , 光刻形成一组彼此平行的直线, 线宽为 0.4mm 、线条间隙为 $40\mu\text{m}$ 。经丙酮乙醇清洗后旋转涂覆第一绝缘层光敏型聚酰亚胺, 膜厚为 $2\mu\text{m}$, 在 100°C 的对流烘箱中烘烤 50min 后再旋转涂覆第二绝缘层负型光刻胶, 膜厚为 $2\mu\text{m}$ 。在 80°C 的对流烘箱中烘烤 40min。对负型光刻胶进行光刻形成与透明导电层相正交的彼此平行的直线, 其中显影时间为 2min, 线宽为 $40\mu\text{m}$ 、线条间隙为 0.4mm 。在 110°C 的对流烘箱中再次烘烤 25min。以负型光刻胶的图形为掩膜对第一层光敏型聚酰亚胺膜进行显影, 延长显影时间使第一层光敏型聚酰亚胺的边缘比第二层负型光刻胶的边缘向内收缩 $5\mu\text{m}$, 显影时间为 1min, 线宽为 $30\mu\text{m}$ 、线条间隙为 0.41mm , 于是得到倒梯形隔离柱图形。最后对整个图形再次烘烤, 温度为 95°C , 时间为 30min。隔离柱图形制备完成后, 继续蒸镀有机层和金属层。有机层依次由 CuPc、NPB 和 Alq_3 : DCM 组成, 膜厚分别为 15nm、40nm 和 60nm。DCM 在 Alq_3 中的掺杂量为 8%。金属层依次由 Mg-Ag 合金和 Ag 组成, 膜厚分别为 100nm 和 70nm。有机层的蒸镀速率为 0.4nm/s , Mg-Ag 合金和 Ag 的蒸镀速率为 1nm/s 。器件起亮电压为 4V, 发光均匀。在透明的玻璃基板上溅射一层透明导电膜 ZnO 作为第一电极也可达到上述效果。

01.04.27

说明书附图

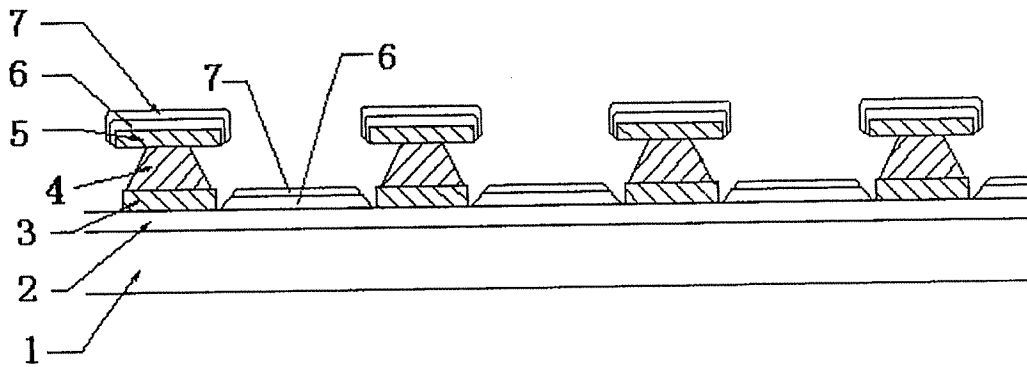


图1

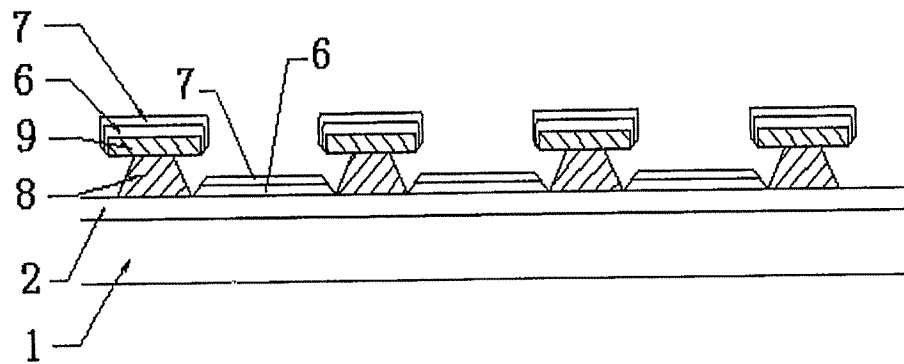
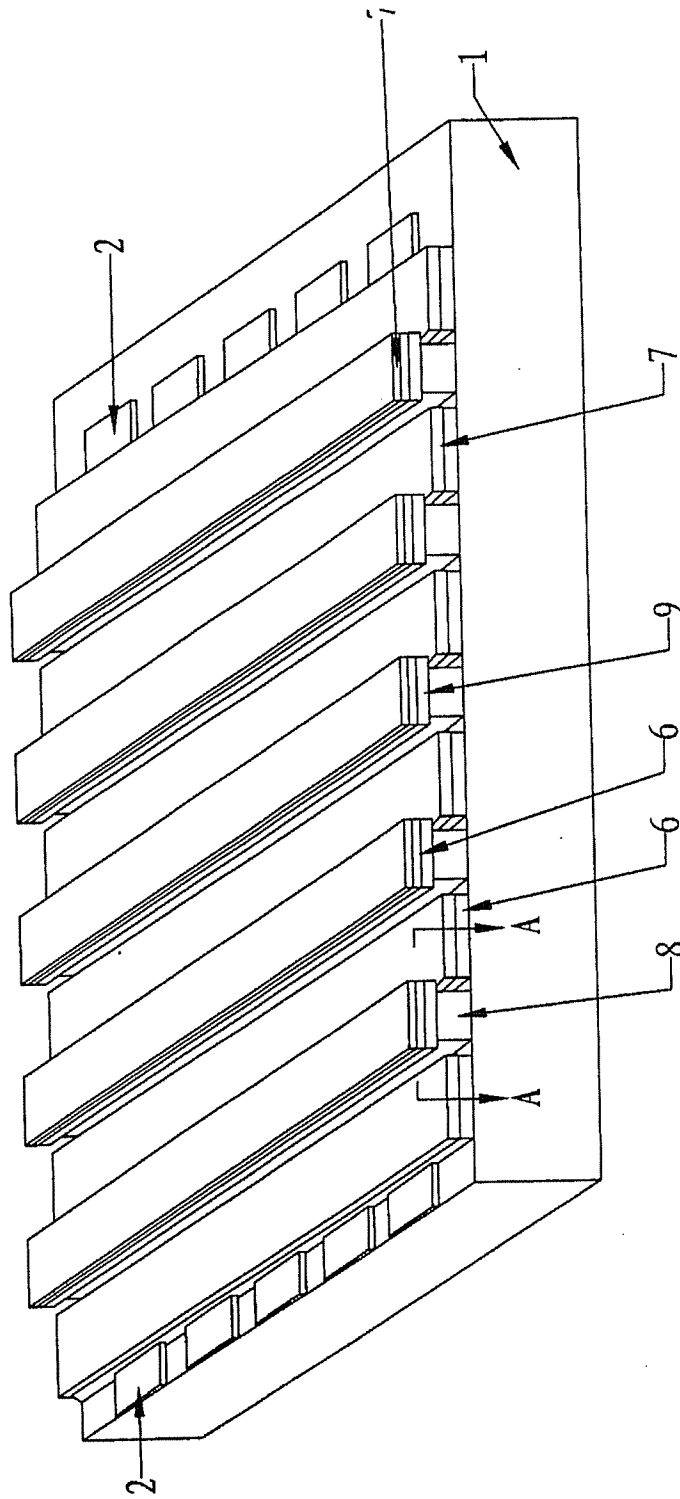


图2

01.04.27



~~3~~

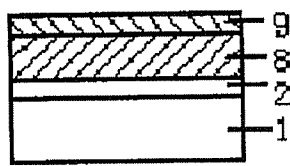


图4a

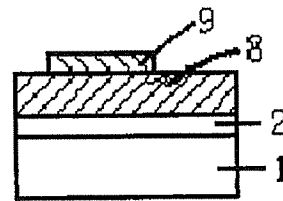


图4b

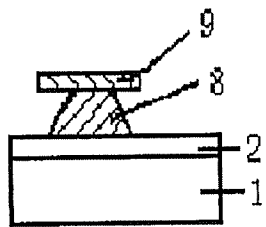


图4c

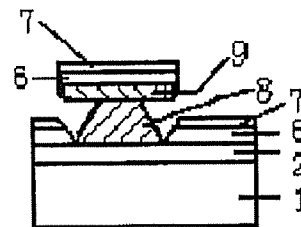


图4d

图4